

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002294469  
PUBLICATION DATE : 09-10-02

APPLICATION DATE : 25-03-02  
APPLICATION NUMBER : 2002084108

APPLICANT : INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>;

INVENTOR : SCHMIDT HEINZ;

INT.CL. : C23F 1/00 C23F 1/34 C23F 1/40

TITLE : METHOD FOR SELECTIVELY ETCHING SAM SUBSTRATE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fine structure by etching a substrate having a region covered with self-assembly monomolecule(SAM).

SOLUTION: A wet etching system for selectively forming a pattern on the substrate having the region covered with SAM and controlling an etching profile, includes (a) a fluid etching solution, and (b) additives having higher affinity for the region covered with the SAM than for the other region. The method for selectively forming the pattern on the substrate having the region covered with the SAM and controlling the etching profile, includes (a) a step of providing a fluid etching solution, (b) a step of adding the additives having the higher affinity for the region covered with SAM than for the other region to the above etching solution, and (c) a step of etching the above substrate with the above fluid etching solution containing the above additives.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-294469  
(P2002-294469A)

(43) 公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 2 3 F 1/00	1 0 2	C 2 3 F 1/00	1 0 2 4 K 0 5 7
1/34		1/34	
1/40		1/40	

審査請求 有 請求項の数35 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-84108(P2002-84108)  
(22) 出願日 平成14年3月25日(2002.3.25)  
(31) 優先権主張番号 0 1 8 1 0 3 0 0 . 2  
(32) 優先日 平成13年3月26日(2001.3.26)  
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 390009531  
インターナショナル・ビジネス・マシー  
ズ・コーポレーション  
INTERNATIONAL BUSIN  
ESS MACHINES CORPO  
RATION  
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク ニュー オーチャード ロー  
ド  
(74) 代理人 100086243  
弁理士 坂口 博 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 SAM基板の選択的エッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 自己組織化単分子 (SAM) で覆われた領域を有する基板をエッチングして微細構造を提供すること。

【解決手段】 SAMで覆われた領域を有する基板を選択的にパターン形成し、エッチング・プロファイルを制御する湿式エッチング・システムは、a) 液状エッチング溶液と、b) SAMで覆われた領域に対して他の領域よりも高い親和性を有する添加剤とを含む。また、SAMで覆われた領域を有する基板を選択的にパターン形成し、エッチング・プロファイルを制御する方法は、a) 液状エッチング溶液を提供するステップと、b) SAMで覆われた領域に対して他の領域よりも高い親和性を有する添加剤を、前記エッチング溶液に加えるステップと、c) 前記基板を、前記添加剤を含む前記液状エッチング溶液でエッチングするステップとを含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】自己組織化単分子膜（SAM）で覆われた領域を有する基板を選択的にパターン形成する湿式エッチング・システムであって、

- a) 液状エッチング溶液と、
- b) 前記基板のSAMで覆われた領域に対して他の領域よりも高い親和性を有する、少なくとも1つの添加剤とを含むシステム。

【請求項2】前記液状エッチング溶液がKCN/酸素エッチング組成物を含むことを特徴とする、請求項1に記載のシステム。

【請求項3】前記添加剤が非極性であり、前記基板上に規則性のある層を形成するように適合されていることを特徴とする、請求項1または2に記載のシステム。

【請求項4】前記添加剤が、アルキル鎖および小さな極性頭部基を有する化合物を含むことを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項5】前記添加剤が、アルコール、カルボン酸、アミン、硫酸塩、リン酸塩およびアルカンチオールからなるグループから選択されることを特徴とする、請求項4に記載のシステム。

【請求項6】前記添加剤が1-オクタノールであることを特徴とする、請求項5に記載のシステム。

【請求項7】前記アルカンチオールが、一般式 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$ の線状アルカンチオールであり、式中、 $6 < n < 24$ であることを特徴とする、請求項5に記載のシステム。

【請求項8】前記アルカンチオールが、一般式 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{X}$ の線状アルカンチオールであり、式中、 $\text{X} = -\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Br}$ またはビニル基であり、 $6 < n < 24$ であることを特徴とする、請求項5に記載のシステム。

【請求項9】前記アルカンチオールがヘキサデカンチオールであることを特徴とする、請求項7に記載のシステム。

【請求項10】前記ヘキサデカンチオールが、約0.005mM～約0.07mMの範囲の濃度、好ましくは0.02mMの濃度で存在することを特徴とする、請求項9に記載のシステム。

【請求項11】前記アルカンチオールがペルフルオロアルカンチオールであることを特徴とする、請求項5に記載のシステム。

【請求項12】前記ペルフルオロアルカンチオールが、一般式 $\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_{n-3}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_{(n-3)}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ または $\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_{(n-1)}-\text{SH}$ のいずれか1つを有することを特徴とする、請求項11に記載のシステム。

【請求項13】前記少なくとも1つの添加剤がジスルフィドであることを特徴とする、請求項3に記載のシステム。

ム。

【請求項14】前記システムが第2の添加剤をさらに含むことを特徴とする、請求項1ないし13のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項15】前記第2の添加剤が界面活性剤であることを特徴とする、請求項14に記載のシステム。

【請求項16】前記界面活性剤がポリエチレングリコールであることを特徴とする、請求項15に記載のシステム。

【請求項17】前記ポリエチレングリコールが、ドデシルヘキサエチレングリコール（ $\text{C}_{12}\text{PEG}_6$ ）であることを特徴とする、請求項16に記載のシステム。

【請求項18】前記（ $\text{C}_{12}\text{PEG}_6$ ）が、約0.5mM～約10mMの範囲の濃度、好ましくは2mMの濃度で存在することを特徴とする、請求項17に記載のシステム。

【請求項19】前記基板が、Au、Ag、PdおよびCuからなるグループから選択されることを特徴とする、請求項1ないし18のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項20】前記基板がレジストでパターン形成されることを特徴とする、請求項19に記載のシステム。

【請求項21】前記レジストが疎水性であることを特徴とする、請求項20に記載のシステム。

【請求項22】自己組織化単分子膜（SAM）で覆われた領域を有する基板を選択的にパターン形成する方法であって、

- a) 液状エッチング溶液を提供するステップと、
- b) 前記基板のSAMで覆われた領域に対して他の領域よりも高い親和性を有する少なくとも1つの添加剤を、前記エッチング溶液に加えるステップと、
- c) 前記基板を、前記添加剤を含む前記液状エッチング溶液でエッチングするステップとを含む方法。

【請求項23】前記液状エッチング溶液が、KCN/酸素エッチング組成物を含むことを特徴とする、請求項22に記載の方法。

【請求項24】前記液状エッチング溶液が、前記基板上に噴霧されることを特徴とする、請求項22または23に記載の方法。

【請求項25】前記少なくとも1つの添加剤が、請求項3ないし13のいずれか一項に記載の添加剤を含むことを特徴とする、請求項22ないし24のいずれか一項に記載の方法。

【請求項26】第2の添加剤をさらに加えるステップをさらに含むことを特徴とする、請求項22ないし25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】前記第2の添加剤が、請求項15ないし18のいずれか一項に記載の添加剤であることを特徴とする、請求項26に記載の方法。

【請求項28】前記基板が請求項1ないし21のいずれか一項に記載の湿式エッチング・システムを用いてエ

チングされることを特徴とする、自己組織化単分子膜（SAM）で覆われた領域を有する基板上にテーパ付きパターンを形成する方法。

【請求項29】自己組織化単分子膜で覆われた領域を有する銅基板を湿式エッチング・システムでエッチングする方法であって、前記湿式エッチング・システムが、前記銅基板と結合し、前記銅を酸化するように適合された第1の化合物、および前記酸化銅を可溶化させるように適合された第2の化合物を含むことを特徴とする方法。

【請求項30】前記第1の化合物が3-ニトロベンゼンスルホン酸（ナトリウム塩）（NBSA）であり、前記第2の化合物がポリエチレンイミン（PEI）であることを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項31】前記PEIが大きな分岐分子の形で存在することを特徴とする、請求項30に記載の方法。

【請求項32】前記第1の化合物または前記第2の化合物が、前記自己組織化単分子膜に存在する欠陥に比べて大きいことを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項33】前記第1および第2の化合物の特性が、単一分子中で兼備されていることを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項34】銅表面を最初に自己組織化単分子膜でパターン形成し、限られた深さにエッチングし、続いて前記エッチングされた銅をエッチング浴から取り出し、平坦なスタンプで2回目のプリントを行い、次いで再び前記エッチング浴に戻すことを特徴とする、請求項29に記載の方法。

【請求項35】最初のエッチング・ステップの後、前記エッチングされた銅表面の、前記自己組織化単分子膜によって保護されている部分を異なる材料で覆って、第2のエッチング・ステップの間、銅表面のこれらの部分のエッチングをさらにブロックすることを特徴とする、請求項34に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は全般的にリソグラフィ技術を用いて基板上に微細構造を形成することに関する。詳細には、本発明はフィーチャの解像度を向上させ、テーパ付き構造を製造することに関する。さらに詳細には本発明は自己組織化単分子膜（SAM）で局部的に覆われた領域を有する基板のエッチングに関する。

【0002】

【従来の技術】リソグラフィ技術を用いて基板上に導体または絶縁体の微細構造を製作することは、例えばマイクロエレクトロニクス業界での微細回路（microcircuits）の製作、またはセンサの製作、または表示装置の製作にとって非常に重要である。

【0003】フォトリソグラフィ技術

フォトリソグラフィ技術は、基板または基板上の層を構成するために使用される良く知られた技術である。フォ

トリソグラフィ技術を用いてある層にパターンを形成するにはいくつかのステップを要する。まず、層をフォトリソと呼ばれる感光性樹脂層で覆う。次いでこのレジストをパターン付きのマスクを通して光で露光する。レジストのタイプに応じて、露光領域を溶解除去して現像することができ（ポジ型レジスト）、あるいは未露光部分を溶解することができる（ネガ型レジスト）。その後このパターン付きレジストはエッチング液から基板を保護するマスクとして働く。フォトリソグラフィ技術は、基板または基板上の層をパターン形成して微細回路を製作し、集積回路の様々な部品を形成するのに用いられる標準的な技術である（「Semiconductor Devices, Physics and Technology」428ページ、S. M. Sze, Wiley and Sons, 1985, NY参照）。リソグラフィ技術は半導体製造者によって広く用いられており、極めて重要な技術である。

【0004】リソグラフィ技術におけるコントラストおよび解像度

パターンのコントラストおよび最小フィーチャはリソグラフィ技術における2つの重要な特性である。理想的なコントラストとは、元の層の所望の部分を、この層の残る部分を損傷することなく完全に除去することである。解像度は達成可能な最小パターンおよびそれらのパターンのエッジ解像度によって定義される。実際には全てのリソグラフィ技術は、マスクおよびレジストの露光に使用する装置の欠陥により、また、レジストを現像するプロセスおよびエッチング薬品に起因する、解像度およびコントラストに限界がある。

【0005】基板のエッチング

あるタイプの基板をパターン形成するために使用するレジストおよびエッチング薬品は注意深く選択すべきであり、また適合性がなければならない。レジストは通常、厚さが1 μm程度以上の重合体材料からなり、その機能はエッチング剤が下の基板に到達して溶解するのを物理的に阻止することである。エッチングはガス状エッチング剤を用いて（乾式エッチング）またはエッチング剤を含む溶液を用いて（湿式エッチング）行われる。乾式エッチングは多分湿式エッチングよりも制御し易いが、湿式エッチングは経済的に魅力があり、基板を乾式エッチングして発生する化学物質が気体ではなく基板上に蓄積される場合に必要である。

【0006】金属、半導体、または絶縁性の基板を湿式エッチングするために多くのタイプのエッチング浴が開発されてきた。これらの浴は一般的に、エッチャント種および塩を水または溶媒中に溶解して調製する。pH、温度および浴の攪拌が、通常は湿式エッチングにとって重要なパラメータである。エッチングのために基板を一定時間浴中に浸漬することができ、あるいはエッチング溶液を基板上に噴霧することもできる。浴中のある種の

化学薬品はエッチング中に消費されることがあるので、その場合は浴を補充または更新する。

#### 【0007】自己組織化単分子膜

自己組織化単分子膜 (SAM) を金または他の金属上に形成できることが知られている。SAMは溶液または気体から分子が基板上に自発的に吸着することによって作られる。SAMを形成する分子は、基板と反応する頭部基を備え、分子の残りの部分は単分子膜中で隣接する分子と相互作用することによって、通常、ある規則性を得る。SAMは頭部基-基板間の化学作用に応じて様々な表面に形成することができる。例えばアルカンチオールおよびジスルフィドはAu、Ag、PdおよびCu上にSAMを形成することができ、シランは酸化シリコン上にSAMを形成することができる。SAMの調製、特性および使用は、これらの層が表面の性質を変化させ制御するモデル・システムであるので、重要な研究分野である。例えば、SAMで覆った基板の濡れ性、潤滑性および腐食特性を変えることができる。

#### 【0008】SAMのパターン形成

SAMを表面上にパターン形成するいくつかの技術が知られている。これらの技術の大部分では、第1のステップで基板全体をSAMで覆う。第2のステップで、SAMのある領域を紫外線、電子ビーム、衝撃原子、または走査プローブ顕微鏡 (走査トンネル顕微鏡または原子間力顕微鏡) のプローブを用いて除去する。他の技術はマイクロコンタクト・プリンティング (MCP) と呼ばれ、以下でより詳細に説明する。MCPはプリント段階中に基板上の所望の場所にSAMを形成する。これらの技術で得られるパターン形成されたSAMは基板を選択的にエッチングするためのレジストとして働く。

#### 【0009】マイクロコンタクト・プリンティング (MCP)

MCPは、プリント中に基板上にSAMを局部的に配置して形成するために、鋳型で複製したスタンプを使用する。スタンプの形成に使用する材料には多くの制約がある。スタンプはプリント中に基板と良好な接触を保てるように柔らかくしなければならないが、また機械的に安定でなければならない。ポリジメチルシロキサン (PDMS) はこれらの条件を部分的に満足するのでスタンプ形成用の好ましい材料であり、PDMSスタンプは、アルカンチオールのエタノール溶液でインク入れが可能である。エタノールを蒸発させてスタンプを乾燥した後、いくつかのアルカンチオールがスタンプの内部および表面に残る。こうしたスタンプのパターン形成は例えばEP-B-0784543に開示されている。

【0010】MCPはアルカンチオールをAu上にプリントする場合には最適に働き、アルカンチオールをAg、Cu上に、またトリクロロシランを酸化シリコン上にプリントするのは困難ではあるが拡張された。(例えばY. XiaおよびG. M. Whitesides (1

999)、Angew. Chem. Int., Ed. 37, 550-575を参照のこと)。アルカンチオールをAu上にプリントして濡れ性など基板の一部の特性を変えることは比較的簡単であるが、MCPを使用して比較的高いコントラストおよび解像度でAuをプリントしエッチングするのは、以下の理由でより困難である。

#### 【0011】SAMをレジストとして使用することの難しさ

SAMの基板を保護する能力は、いくつかの理由で従来のフォトレジストと比べて限られている。基板に対する良好なエッチング障壁となる理想的なSAMは、できる限り厚く、規則性が良く、高密度でなければならない。SAMをレジストとして使用する場合の第1の欠点は、数nm以上の厚さのSAMを調製することが不可能であることに起因する。厚いSAMを形成するには長い分子を化学吸着する必要があるが、長い分子は独りでにコイル状になる傾向があり、化学吸着性の頭部基が基板上に吸着するために接近するのが難しくなる。さらに、長い分子は短い分子よりも多くの安定した立体配座を有し、全ての配座がSAM中で良い規則性をもたらすとは限らないので、長い分子を規則性のある高密度の単分子膜に形成することは困難である。しかし、SAMの不規則な領域を通してエッチング剤が拡散するのを防止するには、厚く規則性のあるSAMを形成することが望ましい。また、一般式  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$  の線状アルカンチオールで形成したSAMによるエッチング保護は、 $n > 12$  (十分厚い障壁) で増加するが、 $n > 20$  で再び低下することが判明している。(例えば、X. M. Zhao et al., (1996)、Langmuir 12, 3257-3264を参照のこと)

【0012】SAMで覆った基板の溶解速度に比べて、露出した基板の溶解速度の方が高いエッチング・ケミストリ (chemistries) の例はいくつかある。Auはシアン化物および酸素を含む溶液でエッチングすることができるが、例えばアルカンチオールの単分子膜で覆うと容易にエッチングされない。溶液からまたはMCPで形成したSAMで保護された薄いAu基板用の他のエッチング薬品が調べられている。また、AgおよびCu基板用のエッチング薬品も調べられている。(Xia et al., (1995)、Chem. Mater. 7, 2332-2337)

【0013】粗い基板上のSAMは、平滑な基板上のSAMよりも規則性および保護が劣ることが知られている。実際、SAMで覆った粗い基板は、腐蝕またはエッチング剤から十分保護されず、AgやCuなどの基板はその結晶構造のためにAuよりも粗い。したがって、SAMを用いてAgおよびCu基板をエッチング剤から保護するのは、Au基板の場合よりも問題が多い。基板の粗さは、その厚さと共に増加する。したがって厚い基板

をSAMで保護するのは薄い基板よりも難しい。

【0014】基板の化学組成はその上に形成されたSAMの品質に影響を及ぼす。表面に不純物（原子または分子）を有する金属基板は、SAMの局所的な欠陥をもたらす可能性のある分子の吸着を妨げる。空中を浮遊する硫黄含有分子によるAuの汚染はその一例である。他の例は、空気に露出されたAgおよびCu表面の自然酸化物、ならびに下地層からの拡散による、Au表面上での例えばCrなどの外来原子の存在である。これらの金属不純物または酸化物は、SAMの形成を妨げ、SAMによって基板に付与されるエッチング保護を低下させる。

【0015】SAMによる基板のエッチング保護は、このSAMの形成条件にも依存する。SAMを形成するある種の分子は非常に反応性が高く、SAM形成中に水または汚染物質と副反応を起こす。これもまた単分子膜中に欠陥をもたらす可能性があり、二酸化シリコン表面にSAMを形成するのに使用されるトリクロロシランがその例である。SAM中の分子は周囲の紫外線および酸素によって損傷を受け、単分子膜中に欠陥をもたらす可能性がある。これはよく知られており、Au上のアルカンチオールについて、ランプからの紫外光および空気中の酸素が化学吸着した硫黄を分解してスルホン酸塩にすることが研究されている（例えば、Liet al., (1992), J. Am. Chem. Soc., 114, 2428-2432を参照）。分解した分子はAu基板との相互作用の強さが弱くなり、また分解した分子はエッチング浴に可溶性となる。このためSAMから分子が失われ、それによって単分子膜中に欠陥を生じ、ここを通過してエッチング剤が浸透できるようになる。また、SAMで覆った基板が熱、真空または溶剤洗浄にさらされると、やはり単分子膜から分子が失われ、基板にエッチング・ピットが生じる。これは望ましいことではない。

【0016】また、表面上でのSAMのパターン形成は、従来のレジストと同様に、理想的なコントラストをもたない。（例えば、Delamarche et al., (1998), J. Phys. Chem. B, 102, 3324-3334を参照）。基板上の領域に単分子膜を付加する操作中に、一部の分子が基板上の望ましくない部分に付着する可能性がある。これらの分子は、完全な単分子膜を形成しない場合でも、この領域のエッチングを遅延させる可能性がある。逆に、選択的除去によってSAMをパターン形成する場合も、分子が隣接する領域から除去されることがあり、それによってこの領域での単分子膜のエッチング抵抗性が低下する可能性がある。

【0017】MCPを使用したSAMパターン形成の難しさ  
MCPを用いて基板上に単分子膜をパターン形成する上で、特別な問題がいくつかある。SAMを形成する分子

は、スタンプに適合する溶媒に溶けなければならないので、MCP用に使用できる分子は僅か数種である。水またはエタノールに可溶な分子がスタンプにインク入れするのに使用できることが広く認められている。その他の溶媒はあまりにもスタンプを膨潤させ歪ませるので、技術的に重要でなく、特にできるだけ正確なパターンが必要とされる微細回路を製作するには不向きである。アルカンチオールは、Au上に保護性のよい単分子膜を形成するが、水に不溶である。このことは、Au上へのアルカンチオールのMCPは、スタンプまたはMCP技術に適合したアルカンチオールの使用のみに限定されているが、これらのチオールはAu面をエッチングから保護する点で必ずしも最適ではないことを意味する。

【0018】MCPを用いてAu、AgまたはCu上に良好なSAMの保護膜を形成するには、スタンプから十分なチオール反応物を提供すること、およびできるだけ良いSAMパターンを形成するためにプリント時間を十分長くすることが必要である。インク入れを行う前のスタンプ上に存在するチオールの量およびプリント時間は、プリント領域からチオールが拡散しないように最適化しなければならない。プリント基板上にチオールが拡散するのを防止するには、スタンプ上に存在するチオールの量およびプリント時間を制限する必要があるが、実際の適用例では、それでは完全なプリントされたSAMの形成が妨げられることがわかっている。

【0019】SAMで保護された層をエッチングする際のもう1つの問題は、この層のエッチングがSAM内の欠陥から開始し、エッチングの方向に広がることである。このため、エッチングの開始時に欠陥の寸法が非常に小さくても、SAM中の初期欠陥がかなり大きくなる。

【0020】MCPを用いてAgおよびCu上にプリントを行う場合は、これらの表面が酸化物膜で覆われ易いために、状況はさらに悪化する。この酸化物のために、スタンプによって供給されるチオールの一部分がSAMの形成に関与せず、金属酸化物と無駄に反応する。こうしたスタンプへのインク入れの条件、プリント時間、および基板上に存在する酸化物の量から、基板上に完全で保護性のよいSAMをプリントするのに十分な分子が供給されなくなる。

【0021】MCPの他の欠点は、インク入れの方法およびスタンプの表面上に存在するパターンに応じて、スタンプ上にインク入れされるチオールの量が局部的に変化することである。（例えば、Libiouille et al., (1999), Langmuir 15, 300-304を参照）インク溶液からスタンプ中へのチオールの移動は、スタンプと溶液の接触界面に依存する。この界面はスタンプのパターンの形状によって変わる。この効果は良く知られており、「形状効果（geometric effect）」と呼ばれている。その重要な結

果として、プリント中にチオールを局所的濃度およびスタンプからのチオールの放出が変化しやすくなる。このため、プリント基板上に形成されるSAMの完成度にばらつきが生じ、エッチング抵抗性が変動し、したがって微細回路の設計に必要な異なるサイズおよび形状の構造を持つパターン形成にとって非常に有害なものとなる。この問題に対する1つの解決策は、パターン全体をいくつかのステップに分け、プリントするサブパターンのタイプに応じて異なる条件を用いてプリントすることである。しかし、この方法は歩留まりが低下し、コスト高になる。

【0022】テーパーの場合によってはエッチングされた構造のプロファイルを制御することが望ましいことがある。ディスプレイ用導線を形成するような応用例においては、基板上に形成される最初のパターンの線および要素のエッジにテーパーをつけることが必須である。このテーパーによって追加の層がパターンを良好に滑らかに覆うことが可能となる。通常、レジスト・パターンを有する基板をエッチングして得られるエッジのプロファイルは、凹んだエッジであることが良く知られている。このプロファイルは凹の、またはしばしば湾曲したテーパーに相当し、レジスト下部の基板がアンダーエッチングされることに起因する。このプロファイルでは、ガスや液体を空洞に閉じ込めずに追加の層を良好な被覆性で付着させることは不可能である。この問題は最終製品の欠陥を招くことがよく知られている。

【0023】テーパーを制御し実現するのは難しく、僅かな場合に限られる。結晶質の層は、用いるエッチング薬品が異方性であるとき、すなわちエッチング反応が層の結晶配向に依存するとき、エッジのプロファイルを制御してエッチングすることができる。この方法はSi単結晶ウェハのような結晶性基板では効果があるが、ガラスのような非晶質の基板では効果がない。テーパーを実現する他の技術は、既存の層の上面に下層よりも速くエッチングされる層を加えることである。上面が速くエッチングされるので、下層のエッチングされる領域が広がり、その結果テーパーが得られる。しかしこの方法は、追加の層を付着させるコストがかかり、この層が下層および上層と、また一般にデバイスのメタラジと適合する必要があるという大きな欠点がある。追加の層は下層よりも速くエッチングされなければならない。したがって、特定の場合に解決策を得る機会がかなり少なくなる。テーパーを実現する他の方策は反応性イオン・エッチング装置を使用することである。この場合、エッチングは気相中で減圧下で進行し、パターン形成されたレジストはエッチング中にリフローされて、気状エッチング剤にさらされる基板の面積が変化する。この方法は、乾燥状態でエッチング可能な材料に限られ、複雑な装置が必要なためコストが高くなる。

【0024】単分子膜で覆われた金電極の遮断 (blocki-

ng)

M. French および S. E. Creager は、「Enhanced Barrier Properties of Alkanethiol-Coated Gold Electrodes by 1-Octanol in Solution」Langmuir 1998, 14, 2129-2133で、アルカンチオールでコーティングした金電極は、電極の周囲の界面活性剤1-オクタノールが電解質水溶液中に存在するとき、そのバリア特性が高まり、またpH5のオクタノール飽和緩衝液中では、電極表面での溶液からのフェロシアン化物の酸化が大きく抑制され、金電極の酸化がより正の電位 (Ag/AgCl 基準電極に対して) ヘシフトすると述べている。このバリア特性の向上は、アルカンチオール単分子膜上の薄いオクタノール層によるものと考えられる。オクタノールがアルカンチオール単分子層の欠陥を埋め、バリア層の全体厚さを増加させる。

【0025】上述の理由から明らかなように、SAMは理想のレジストを形成する目的で基板上に形成またはパターン形成することはできない。また、表面をSAMで保護した高品質のパターンを生成するためには多くのパラメータを考慮しなければならないことも明らかである。リソグラフィ技術に典型的な応用例では高品質のパターンが必要なことも明らかである。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、SAMで覆われた領域を有する基板を構成するためのエッチング・システムおよび方法を提供することである。

【0027】本発明の他の目的は、エッチング薬品がエッジ・プロファイルを制御して層をエッチングできる方法を提供することである。

【0028】本発明の他の目的は、制御可能なテーパー付き構造を提供できる方法を提供することである。

【0029】

【課題を解決するための手段】上記その他の目的および利点は特許請求の範囲に開示するシステムおよび方法によって達成できる。すなわち、本発明は、自己組織化単分子膜 (SAM) で覆われた領域を有する基板を選択的にパターン形成し、それによってエッチング・プロファイルを制御する湿式エッチング・システムであって、a) 液状エッチング溶液と、b) 前記基板のSAMで覆われた領域に対して他の領域よりも高い親和性を有する、少なくとも1つの添加剤とを含むシステムを開示する。ここで、システムとは、前記添加剤は、前記液状エッチング溶液に加えて使用する態様と、前記エッチング溶液とは別に添加剤を含む溶液として基板に適用する態様とを含むものとする。

【0030】また、本発明は、自己組織化単分子膜 (SAM) で覆われた領域を有する基板を選択的にパターン

形成し、それによってエッチング・プロファイルを制御する方法であって、a) 液状エッチング溶液を用意するステップと、b) 前記基板のSAMで覆われた領域に対して他の領域よりも高い親和性を有する少なくとも1つの添加剤を、前記エッチング溶液に加えるステップと、c) 前記基板を、前記添加剤を含む前記液状エッチング溶液でエッチングするステップとを含む方法を開示する。

#### 【0031】

【発明の実施の形態】部分的にSAMで覆われた基板をエッチングするためのエッチング・システムは僅かしか知られていない。シアン化物/酸素のエッチング・ケミストリは最も多く発表され、最も妥当なものであるが、例えばAu基板に用いるとき許容できる結果をもたらさない。このケミストリはあまりにも多くの欠陥を生じ、あまりにも遅く、厚い(>20nm) Au基板を満足にエッチングするのに十分な選択性をもたないことが判明している。さらに、これはCu基板にはうまく働かない。

【0032】図1から2の走査電子顕微鏡写真は、マイクロコンタクト・プリンティングしたAu(図1)基板およびマイクロコンタクト・プリンティングしたCu(図2)基板を、周知の従来技術のシアン化物/酸素エッチング浴に浸漬した結果を示している。Auサンプルは、まず1nmのTiをSiウェハ上に蒸着させ、続いて100nmのAuを蒸着させて調製した。ポリジメチルシロキサン製で微細パターン付きのスタンプに、エイコサントール( $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$ )の0.2mMエタノール溶液で30秒間インク入れした。次にスタンプを窒素流中で乾燥し、Au基板上に手で3分間プリントした。次いでプリントしたAuサンプルを、脱イオン水中でpH12のNaOH/KCl(脱イオン水1リットル当たり、KCl3.725gおよびNaOH0.480g)および0.1MのKCNからなる化学組成を有するシアン化物/酸素型のエッチング浴に浸漬した。この浴を室温(25℃)で使用し、マグネティック攪拌プレートで緩やかに攪拌した。この浴を用いると、Au基板はプリントした層で保護されるはずの場所が浴のエッチング剤によって40分以内に激しく侵された。プリントした線の間のAuを、Auのプリントされた領域に多数の欠陥を生じずに満足に除去することはできなかった。温度、KCNの濃度、浴に溶解している酸素の量、NaOHおよびKClの濃度、浴のpHおよび攪拌条件を変えても、満足できるAuパターンは得られなかった。KCNの代わりにフェリシアン化物またはKIをエッチング剤として用いても満足のいく結果は得られなかった。スタンプへのインク入りの条件またはプリント時間を変えても、このエッチング・システムでは満足できるAuパターンを得ることはできなかった。

【0033】図2はシリコン・ウェハ上に1nmのTi

および500nmのCuを蒸着して作製したCuのパターンに該当する。Cuでコーティングした基板をHCl(脱イオン水中4体積%)に10秒間浸漬して、周囲条件下で自然に銅表面に形成される酸化銅を除去した。次いでこの基板を脱イオン水で洗い、窒素流中で乾燥し、プリントした。ポリジメチルシロキサン製で、図1とは異なるパターンをもつスタンプに、エイコサントールの0.4mMエタノール溶液を1分間インク入れした。次にスタンプを窒素流中で乾燥し、Cu基板上に手で30秒間プリントした。次いでプリントしたCuサンプルを、上述と同じ組成のKCN/酸素エッチング浴に浸漬した。浴の温度および攪拌も同じであった。KCN/酸素エッチング・システムの選択性は、プリントされていない領域のCuは全て除去できたものの、欠陥のないCuパターンを作るには不十分である。

【0034】したがって、自己組織化単分子膜(SAM)で覆われた領域を有する基板を選択的にパターン形成し、それによってエッチング・プロファイルを制御する新しいタイプのエッチング浴が提供される。このエッチング浴は、液状のエッチング溶液および添加剤を含む。したがってプリントされた層をテーパを付けてエッチングすることができる。

【0035】一般にパターン付きレジスト層(フォトレジストまたは例えば電子ビーム・レジストなど他のタイプのレジスト)で覆われた基板は、露出した基板よりも、それぞれのレジストとの添加剤の相互作用が良好な条件下で使用することができる。

【0036】エッチャント種は浴中に添加剤に比べてかなり高濃度で存在する(例えば、200倍の濃度。ただし本発明はこの数値のみに限定されるものではない)。添加剤は、その性質に応じてエッチング中に異なった効果を及ぼすことができる。例えばオクタノールなどの添加剤は、Au上にマイクロコンタクト・プリンティングされた、例えばエイコサントールの単分子膜中の欠陥をふさぐ。ラウリン酸カリウムのような添加剤は、基板上および覆われた領域上に薄い膜を形成することによってエッチングを減速させる。ヘキサデカンチオールのような添加剤は、低濃度ではエッチングの選択性を高めるが、エッチング浴中の濃度が高いとあらゆる場所でエッチングを妨げる。最後に、ヘキサデカンチオールと例えばポリエチレングリコール誘導体などの界面活性剤が共にエッチング浴に溶解しているときは、エッチングと保護増強作用の競合が起こる。この場合、浴の組成を注意深く選択することによって、ヘキサデカンチオールを用いて(1)プリントされた単分子膜の保護を向上させ、(2)エッチング中に、プリントされた層に隣接する層を漸次形成し、よってテーパを形成することが可能である。

【0037】例えばヘキサデカンチオールのエッチング浴中濃度を非常に正確に制御することによって、露出し



た金属のエッチングを妨げることなく、SAMのブロック特性を高めることができる。しかし、添加剤が十分に存在しない場合は効果がなく、過剰であれば露出金属を全てブロックする。例えばヘキサデカンチオールが過剰に存在する場合、不均一に蓄積し、エッチング浴中で液滴を形成し、それによってサンプルのある部分のエッチングが容易に妨げられ、他の部分は妨げられなくなる。ヘキサデカンチオールなどの分子は水溶液中での溶解度が非常に低いので、エッチング浴に界面活性剤を加えて、例えばヘキサデカンチオールを可溶化し、エッチング浴中にこの添加剤が均一に分散するようにすることが重要である。ヘキサデカンチオールなどの添加剤は、エッチング浴中に例えば約0.005～約0.05 mMの間の濃度で、一般に濃度約0.5～約10 mMのヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルなどの界面活性剤と共に存在することができる。一般に、界面活性剤の濃度は、エッチング浴中のその臨界ミセル濃度の数倍とすべきである。

【0038】このエッチング・システムは上述のようにシアン化物／酸素系を使用してもよく、SAMで局部的に覆われた基板に対して特に選択的である。また、浴の組成を浴中のエッチング剤の濃度に合わせて調整し、すなわち、添加剤の濃度を変化させて、エッチングされた構造のエッジ角度を制御し、それによって構造のテーパを制御することができる。添加剤はSAMで覆われた領域に対してある程度の親和性を有し、基板の露出した領域に対してはより低い親和性をもつものとすべきである。つまり、添加剤はSAM上に蓄積し易く、あるいはSAMの欠陥領域に浸入し易い。さらに、添加剤はエッチング剤に対して物理的障壁のように働いてエッチングを防止または遅延させるべきである。一般にアルキル鎖と小さな極性頭部基をもつ分子は、表面に高密度で十分に充填された層を形成することができるので、利用価値の高い添加剤であろう。しかし、良い界面活性剤である添加剤または過剰に高濃度の添加剤は悪い影響を生じることを理解されたい。つまり、それらは分子をエッチング浴中に可溶化させることによってSAMから分子を除去する恐れがある。ある種の界面活性添加剤はまたあらゆる場所でエッチングを容易に妨害する。

【0039】長鎖アルコール、長鎖酸、長鎖アミン、長鎖硫酸塩、長鎖スルホン酸塩、長鎖リン酸塩、長鎖ニトリル、長鎖リン酸、長鎖アルカンチオールのようなアルキル鎖と極性頭部基を有する線形分子が好ましい。長いアルキル鎖と極性頭部基を有する分子は、表面上で自己組織化することができ横方向に延びる層を形成できるので好ましい。この能力はまた基板の性質にも依存する。この場合、長鎖とは8個以上の炭素原子を意味する。

【0040】SAMは、Au、Cu、Ag、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（酸化アルミニウム）、Pt、Pd、酸化ニッケル、マイカ、Hg、グラファイト、酸化タンタル、ITO

（インジウム・スズ酸化物）、IZO（インジウム・ジルコニウム酸化物）、表面に酸化物を有する超伝導体材料、ガラスおよび酸化シリコン一般、およびSi-H（水素末端のSi）などの基板上に形成することができる。この場合、エッチング浴中の添加剤は、エッチング剤またはSAMを形成するために使用する分子と相互に反応してはならない。

【0041】短すぎるアルカンチオールは、それらがあまりにも規則性の低い、またはあまりにも薄いSAMを作り、また表面であまり安定でない、金、銀または銅をエッチング剤から十分に保護しない。長すぎるアルカンチオールは、隣接する分子の鎖と規則的に並ばず、その鎖がコイル状にまたは不規則になる。同様に、好ましいアルカンチオール添加剤は、式HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>(n-1)</sub>-CH<sub>3</sub>で6<n<24の線状のものである。これらのチオールは、一般に水性エッチング浴に対する溶解性が低く、エッチング浴中に均一に溶解させるには、適切な界面活性剤の存在が必要である。

【0042】ペルフルオロアルキルチオールも良い保護特性を有し、添加剤として使用できる。これらのチオールはいくつかの水素原子の代わりにフッ素原子を含む。それらは化学式、CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>(n-3)</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SHまたはCF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>(n-3)</sub>-CO-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SHまたはCF<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>(n-1)</sub>-SHをもつことができる。一般にこれらの化合物は、水溶液中での溶解性が非常に低く、浴中で可溶化させるために界面活性剤の存在が必要である。

【0043】ジスルフィドはアルカンチオールと同様にAu、Ag、およびCu上にSAMを形成する。ジスルフィドは添加剤として使用できる。ジスルフィドは対称（両方の鎖が同じ）のものでも、非対称（鎖の長さおよび／または化学基が異なる）のものでもよい。一般にアルキル鎖の末端に、水酸基、アミン、ニトリル、カルボン酸、あるいは有機酸もしくは無機酸の塩などの極性基を有するジスルフィド添加剤も有用である。

【0044】添加剤はエッチング浴とは別に加えることができる。例えば、パターン形成したSAMで覆った基板を添加剤のみを含む溶液に浸漬し、次いでエッチング浴に浸漬することができる。また、パターン形成したSAMで覆った基板を、添加剤および界面活性剤を含む溶液に浸漬してから、それぞれのエッチング剤のみを含む浴に浸漬することも可能である。また、添加剤を入れた浴に基板を浸漬し、次いでエッチング浴に浸漬し、次いで再び添加剤を入れた浴に浸漬し、以下同様に交互に繰り返すこともできる。これらの方法は、エッチング剤またはエッチング浴と相溶性のない添加剤を可溶化するために溶媒が使用できるので有利である。これらの方法はまた、SAMの領域に加える添加剤の量をエッチング時間とは独立に正確に決定することができる。

【0045】また、パターン形成したSAMを、材料の

グラフトまたは追加によって増強し、その保護特性を増強することも可能である。パターン形成したSAMがSAM-空気界面に反応基を有する場合、添加剤をこのSAMの上部に結合させて、その厚さおよびエッチング抵抗性を増大させることができる。これは結合用添加剤を所望の場所（パターン形成したSAMの一部分（subpart）上）に、または、この添加剤が露出した基板と不利な反応をしない場合はどこにでもマイクロコンタクト・プリンティングすることによって行うことができる。後者の条件が満たされる場合、パターン形成したSAMを有する基板上に結合用添加剤をスプレーし、あるいは溶液からそれを加えることができる。同一のまたは異なる架橋剤からなる数層を加えることによって、SAMの保護特性を増幅することができる。この架橋剤は、SAMと反応または相互作用して第2の層を形成することができる。同一のまたは異なる架橋剤を第3の層として付加することができる。当初のSAMをテンプレートとして用い、この操作を繰り返して多層保護膜とすることができる。これらの方法は当初のSAMの保護特性を改良するのに有利である。

【0046】必要ならば、エッチング速度に影響を与えるため、またエッチング浴への添加剤の溶解性を変えるために、添加剤を有するエッチング浴を様々な温度で使うことができる。

【0047】キャリアの濃度はそれほど重要ではないが、いくらかの量を持つことは非常に有益である。そうするとシステムがはるかに安定になる。キャリアを加えないと、悪影響が出る恐れがある。（添加剤の溶解性の変動する、添加剤が浴タンクのある部分またはサンプルのある領域に累積する、浴温度の変動に伴う問題、浴から添加剤が蒸発する、浴の表面に添加剤によって薄い膜ができる、サンプルが浴中に浸漬する間に汚染されるなど）

【0048】SAMをマイクロコンタクト・プリンティングしたCuをKCN/酸素エッチング浴および添加剤としてヘキサデカンチオールを用いてエッチングするには、キャリアは非イオン性の例えばヘキサエチレングリコール（ $C_{12}PEG_6$ ）が好ましい。少なくとも0.5 mMが必要であり、濃度は約10 mMまで増加されることが判明した。このキャリアの濃度を変化させることも可能である。（例えば0.5 mMから10 mMまで）。濃度2 mMの $C_{12}PEG_6$ が好ましい。

【0049】一般に、界面活性剤はX-Yの組成を有し、Xは極性、Yは非極性である。Xは中性、負または正に荷電することができる。さらに、Xは基板と強く相互作用してはならない。すなわち、基板をエッチングまたは酸化してはならないし、基板上に化学吸着または物理吸着してはならない。さらにXは、使用されるエッチャントおよびブロック剤が基板に接触することをブロックまたは妨害するほど基板上に累積してはならない。

【0050】アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤または非イオン洗剤のような $C_{12}PEG_6$ 以外の界面活性剤も使用することができる。硫酸ドデシルナトリウムおよびラウリン酸カリウムはアニオン界面活性剤の例である。

【0051】臭化セチルジメチルエチルアンモニウムはカチオン界面活性剤の例である。N-デシル-N,N-ジメチル-3-アンモニウム-1プロパンスルホナートは両性イオン界面活性剤の例である。Tween（ICI Americas Inc.の登録商標）化合物（ポリオキシエチレンソルビタンをベースにした界面活性剤）、Triton（Union Carbide Corporationの登録商標）NおよびXタイプの化合物（両シリーズともポリオキシエチレン誘導体である）およびヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルは非イオン界面活性剤の例である。

【0052】ブロック剤としてヘキサデカンチオールが好ましい。その濃度は非常に重要である。濃度が約0.005 mM以上のとき明らかにエッチングの選択性が増し、濃度が0.03 mMまで増大するとこの利得はさらに向上する。次に、さらに濃度が高くなっても選択性は変化しないようであり、テーパの形成が始まる。ヘキサデカンチオールの濃度が0.07 mMに近づくと、テーパは変化し、平坦になりがちである。もっと高い濃度では全ての表面がブロックされ始める。

【0053】図3から4の走査電子顕微鏡写真は、マイクロコンタクト・プリンティングしたCu基板を、選択性が高く、エッチングした構造のプロファイルが制御できるエッチング浴に浸漬した結果を示す。まず1 nmのTiをSiウェハ上に蒸着し、続いて500 nmのCuを蒸着して基板を調製した。Cuをコーティングした基板をHCl（脱イオン水中に4体積%）に10秒間浸漬し、銅表面に周囲条件下で自然に形成されがちな酸化銅を除去した。次いでこの基板を脱イオン水で洗い、窒素流中で乾燥し、プリントした。ポリジメチルシロキサンで作られた微細パターン形成したスタンプに、エイコサンチオール（ $HS-(CH_2)_{19}-CH_3$ ）0.4 mMのエタノール溶液を1分間インク入れした。次にスタンプを窒素流中で乾燥し、Cu基板上に手で30秒間プリントした。プリントしたCuサンプルを、脱イオン水1リットル当たり3.725 gのKCl、0.480 gのNaOH、6.5 gのKCN、および0.9 g（0.2 mM）のヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテル（ $C_{12}PEG_6$ ）からなる浴に浸漬した。調製された溶液はpH約12であった。攪拌した後に5.2 mg（0.02 mM）のヘキサデカンチオールを加えた。この浴を使用する前に1時間攪拌した。プリントしたCuサンプルをこの浴中で36分間室温（約25℃）でエッチングした。図3に見られるように、プリントされたCu構造は優れた選択性でエッチングされており、図4に

はCu構造の約15°のテーパ(長さ2μm当たり500nmの高低差)を明瞭に見ることができる。

【0054】図5は、微細パターンを形成したPDMSスタンプを用いて、パターン形成したAuにエICOSANCHIオールをマイクロコンタクト・プリンティングし、オクタノールを加えた、および加えない、CN-/O<sub>2</sub>浴中でこのAu基板をエッチングした結果を表すSEM写真である。オクタノールを含むエッチング浴中のオクタノール濃度は、半飽和に相当する。基板はシリコン・ウェハ上に15nmのAuを電子ビーム蒸着させたものであり、プリントは3秒間行い、エッチング時間はすべての事例で5分間であった。スタンプにエICOSANCHIオール0.02mMのエタノール溶液をインク入れしたものは、(b)エッチング浴にオクタノール分子が存在するとき以外は(a)Auを全く保護しない。エICOSANCHIオールのエタノール溶液濃度を0.2mMまで高めると、(c)オクタノールが存在しなくともAu基板の保護が不十分ではあるが改善され、(d)エッチング浴中にオクタノールが存在することによって完全なエッチング抵抗性を得る。像中の均一な黒い背景はSiに相当し、オクタノールがプリントされない領域のAuの溶解を妨害しないことを示している。図中の挿入図は、プリントしたAu線中の欠陥を示している。

【0055】銅は一般に技術上非常に重要な基板である。SAMで保護された銅基板をエッチングすることを考えると、2つの化学薬品の組み合わせが使用できる。第1に3-ニトロベンゼンスルホン酸(ナトリウム塩)(NBSAと略される)は銅と結合してそれを酸化する。できた錯体はエッチング浴に良く溶解しない。第2の化学物質ポリエチレンジアミン(PEI)は、銅イオンの良い錯化剤であり、したがってNBSAと置き換わる。続いてPEIは酸化された銅原子を溶解させ、銅表面から取り去る。最良の結果は、大きな分岐PEI分子で得られる。このエッチング・ケミストリを用いて、厚さ2.2μm以上の銅基板(一般に、SAMの約1000倍の厚さを持つ基板が使用できる)を高い選択性でエッチングすることができる。保護膜が2.5nm以下の不完全な分子膜であることを考えると、この厚さは重要である。上記でKCN/酸素エッチング・ケミストリに関して述べた添加剤を、このエッチング浴にも使用することができ、これによって選択性が高まり、かつ/またはテーパが制御される。ここに記載したエッチング・システムは銅以外の基板にも有効であろう。

【0056】図6から7の走査電子顕微鏡写真は、蒸着させたCu(図6)および電気めっきしたCu(図7)にマイクロコンタクト・プリンティングし、NBSAおよびPEIを用いて湿式エッチングしたものに該当する。このエッチング・システムの高い選択性は、図6の高解像度のCuパターン、または図7の厚く粗いCuを非常に良く保護するための鍵である。

【0057】100nmのCuを、シリコン・ウェハ上の1nmのTi上に蒸着させた(図6)。プリントの前に、Cu基板をHC14体積%の脱イオン水溶液に10秒間浸漬し、周囲条件に曝されるとき基板上に形成される酸化銅を除去した。ポリジメチルシロキサン製で微細パターン形成したスタンプに、エICOSANCHIオール0.4mMのエタノール溶液を1分間インク入れした。次いでこのスタンプを窒素流中で乾燥し、Cu基板の上に手で30秒間プリントした。プリントしたCu基板を、11.25gの3-ニトロベンゼンスルホン酸(ナトリウム塩)および225gのポリエチレンジアミン(分岐タイプの重合体で、ゲル浸透クロマトグラフで測定した分子量が約600)からなり、両者を全量1リットルの脱イオン水に溶解したエッチング浴中に浸漬した。サンプルをこの浴中で約12分間、約60℃でエッチングし、次に脱イオン水で洗い、窒素流で乾燥した。

【0058】図7のCu層は、Auで覆ったシリコン基板上に、copper Gleam 2001(電気めっき浴(LeaRonat, Littau, Switzerlandから入手可能))を用い電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>で電気めっきしたものである。得られたCuは厚さ2μmで、同じ厚さの蒸着あるいはスパッタしたCuよりも、粗さが顕著に大きかった。銅の表面に存在する酸化銅は、サンプルをHC14%(容量)の脱イオン水溶液に10秒間浸漬して除去した。サンプルを窒素流で乾燥し、ポリジメチルシロキサン製で微細パターン形成したスタンプに、エICOSANCHIオール0.4mMのエタノール溶液を1分間インク入れし、このスタンプで40秒間プリントし、窒素流で乾燥した。プリントしたCu基板を、図6で用いた組成と同一の組成を有するエッチング浴に浸漬した。この浴をジャケット付きガラス容器を用いて80℃に保ち、強く攪拌した。プリントしたCu基板のエッチングは45分間行った。

【0059】図8の走査電子顕微鏡は、プリントされたCu基板の選択的エッチングにより、どのように同一基板への多重プリントおよびエッチング操作が可能になり、複雑なCu構造が形成されるかを示している。厚さ1μmのCu層をシリコン・ウェハ上の1nmTi上に蒸着させた。プリントの前に、サンプルをHC14%(容量)の脱イオン水溶液に10秒間浸漬して、Cu基板上に周囲条件下で形成される酸化物を除去した。次いでサンプルを脱イオン水で洗い、窒素流で乾燥した。ポリジメチルシロキサン製で微細パターン形成した第1のスタンプをエICOSANCHIオール0.4mMのエタノール溶液で1分間インク入れし、窒素流で乾燥した。次いでこのスタンプをCu基板上に1分間プリントした。続いて、図9から10に示した組成と同じ組成のNBSAおよびPEIを含む浴で部分エッチングした。エッチングは80℃で20分間行い、部分エッチングされたサンプルを浴から取り出して脱イオン水で洗い、窒素流で乾燥

した。次いでこのサンプルに、第1のスタンプと同様にインク入れした第2のスタンプを用いて、2回目のプリントを行った。第2のスタンプは1分30秒間プリントし、サンプルをNBSA/PEIエッチング浴に20分間再び浸漬して、プリントされなかったCuを除去した。

【0060】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0061】(1) 自己組織化単分子膜(SAM)で覆われた領域を有する基板を選択的にパターン形成する湿式エッチング・システムであって、

a) 液状エッチング溶液と、

b) 前記基板のSAMで覆われた領域に対して他の領域よりも高い親和性を有する、少なくとも1つの添加剤とを含むシステム。

(2) 前記液状エッチング溶液がKCN/酸素エッチング組成物を含むことを特徴とする、上記(1)に記載のシステム。

(3) 前記添加剤が非極性であり、前記基板上に規則性のある層を形成するように適合されていることを特徴とする、上記(1)または上記(2)に記載のシステム。

(4) 前記添加剤が、アルキル鎖および小さな極性頭部基を有する化合物を含むことを特徴とする、上記(1)ないし上記(3)のいずれか一項に記載のシステム。

(5) 前記添加剤が、アルコール、カルボン酸、アミン、硫酸塩、リン酸塩およびアルカンチオールからなるグループから選択されることを特徴とする、上記(4)に記載のシステム。

(6) 前記添加剤が1-オクタノールであることを特徴とする、上記(5)に記載のシステム。

(7) 前記アルカンチオールが、一般式 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$ の線状アルカンチオールであり、式中、 $6 < n < 24$ であることを特徴とする、上記(5)に記載のシステム。

(8) 前記アルカンチオールが、一般式 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{X}$ の線状アルカンチオールであり、式中、 $\text{X} = -\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Br}$ またはビニル基であり、 $6 < n < 24$ であることを特徴とする、上記(5)に記載のシステム。

(9) 前記アルカンチオールがヘキサデカンチオールであることを特徴とする、上記(7)に記載のシステム。

(10) 前記ヘキサデカンチオールが、約0.005mM~約0.07mMの範囲の濃度、好ましくは0.02mMの濃度で存在することを特徴とする、上記(9)に記載のシステム。

(11) 前記アルカンチオールがペルフルオロアルカンチオールであることを特徴とする、上記(5)に記載のシステム。

(12) 前記ペルフルオロアルカンチオールが、一般式 $\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_{n-3}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ 、 $\text{CF}_3-$

$(\text{CF}_2)_{(n-3)}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ または $\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_{(n-1)}-\text{SH}$ のいずれか1つを有することを特徴とする、上記(11)に記載のシステム。

(13) 前記少なくとも1つの添加剤がジスルフィドであることを特徴とする、上記(3)に記載のシステム。

(14) 前記システムが第2の添加剤をさらに含むことを特徴とする、上記(1)ないし上記(13)のいずれか一項に記載のシステム。

(15) 前記第2の添加剤が界面活性剤であることを特徴とする、上記(14)に記載のシステム。

(16) 前記界面活性剤がポリエチレングリコールであることを特徴とする、上記(15)に記載のシステム。

(17) 前記ポリエチレングリコールが、ドデシルヘキサエチレングリコール( $\text{C}_{12}\text{PEG}_6$ )であることを特徴とする、上記(16)に記載のシステム。

(18) 前記( $\text{C}_{12}\text{PEG}_6$ )が、約0.5mM~約10mMの範囲の濃度、好ましくは2mMの濃度で存在することを特徴とする、上記(17)に記載のシステム。

(19) 前記基板が、Au、Ag、PdおよびCuからなるグループから選択されることを特徴とする、上記(1)ないし上記(18)のいずれか一項に記載のシステム。

(20) 前記基板がレジストでパターン形成されることを特徴とする、上記(19)に記載のシステム。

(21) 前記レジストが疎水性であることを特徴とする、上記(20)に記載のシステム。

(22) 自己組織化単分子膜(SAM)で覆われた領域を有する基板を選択的にパターン形成する方法であって、

a) 液状エッチング溶液を提供するステップと、

b) 前記基板のSAMで覆われた領域に対して他の領域よりも高い親和性を有する少なくとも1つの添加剤を、前記エッチング溶液に加えるステップと、

c) 前記基板を、前記添加剤を含む前記液状エッチング溶液でエッチングするステップとを含む方法。

(23) 前記液状エッチング溶液が、KCN/酸素エッチング組成物を含むことを特徴とする、上記(22)に記載の方法。

(24) 前記液状エッチング溶液が、前記基板上に噴霧されることを特徴とする、上記(22)または上記(23)に記載の方法。

(25) 前記少なくとも1つの添加剤が、上記(3)ないし上記(13)のいずれか一項に記載の添加剤を含むことを特徴とする、上記(22)ないし上記(24)のいずれか一項に記載の方法。

(26) 第2の添加剤をさらに加えるステップをさらに含むことを特徴とする、上記(22)ないし上記(25)のいずれか一項に記載の方法。

(27) 前記第2の添加剤が、上記(15)ないし上記(18)のいずれか一項に記載の添加剤であることを特

徴とする、( 2 6 ) に記載の方法。

( 2 8 ) 前記基板が上記 ( 1 ) ないし上記 ( 2 1 ) のいずれか一項に記載の湿式エッチング・システムを用いてエッチングされることを特徴とする、自己組織化単分子膜 ( S A M ) で覆われた領域を有する基板上にテーパ付きパターンを形成する方法。

( 2 9 ) 自己組織化単分子膜で覆われた領域を有する銅基板を湿式エッチング・システムでエッチングする方法であって、前記湿式エッチング・システムが、前記銅基板と結合し、前記銅を酸化するように適合された第 1 の化合物、および前記酸化銅を可溶化させるように適合された第 2 の化合物を含むことを特徴とする方法。

( 3 0 ) 前記第 1 の化合物が 3 - ニトロベンゼンスルホン酸 ( ナトリウム塩 ) ( N B S A ) であり、前記第 2 の化合物がポリエチレンジイミン ( P E I ) であることを特徴とする、上記 ( 2 9 ) に記載の方法。

( 3 1 ) 前記 P E I が大きな分岐分子の形で存在することを特徴とする、上記 ( 3 0 ) に記載の方法。

( 3 2 ) 前記第 1 の化合物または前記第 2 の化合物が、前記自己組織化単分子膜に存在する欠陥に比べて大きいことを特徴とする、上記 ( 2 9 ) に記載の方法。

( 3 3 ) 前記第 1 および第 2 の化合物の特性が、単一分子中で兼備されていることを特徴とする、上記 ( 2 9 ) に記載の方法。

( 3 4 ) 銅表面を最初に自己組織化単分子膜でパターン形成し、限られた深さにエッチングし、続いて前記エッチングされた銅をエッチング浴から取り出し、平坦なスタンプで 2 回目のプリントを行い、次いで再び前記エッチング浴に戻すことを特徴とする、上記 ( 2 9 ) に記載の方法。

( 3 5 ) 最初のエッチング・ステップの後、前記エッチ

ングされた銅表面の、前記自己組織化単分子膜によって保護されている部分を異なる材料で覆って、第 2 のエッチング・ステップの間、銅表面のこれらの部分のエッチングをさらにブロックすることを特徴とする、上記 ( 3 4 ) に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図 1】従来技術によるエッチング浴でエッチングした後の、マイクロコンタクト・プリンティングした A u 基板の走査電子顕微鏡写真である。

【図 2】従来技術のエッチング浴でエッチングした後の、マイクロコンタクト・プリンティングした C u 基板の走査電子顕微鏡写真である。

【図 3】本発明によるエッチング浴でエッチングした後の、マイクロコンタクト・プリンティングした C u 基板の走査電子顕微鏡写真である。

【図 4】本発明によるエッチング浴でエッチングした後の、マイクロコンタクト・プリンティングした C u 基板の走査電子顕微鏡写真である。

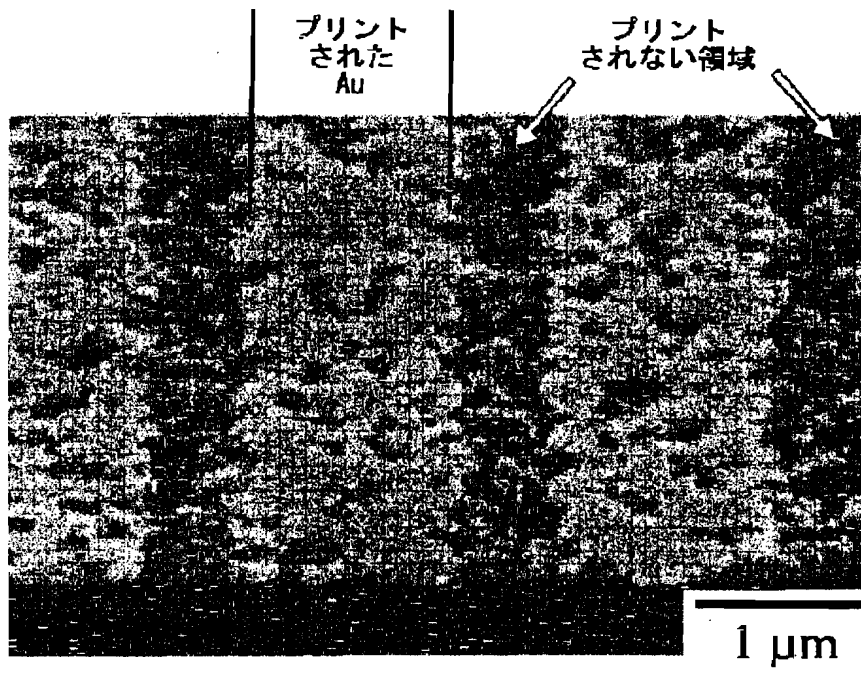
【図 5】 P D M S スタンプでマイクロコンタクト・プリンティングし、添加剤を加えた／加えない、シアン化物／酸素エッチング浴でエッチングしたパターン付き A u 基板の走査電子顕微鏡写真である。

【図 6】本発明の第 2 の実施形態に従ってエッチングした C u 基板の走査電子顕微鏡写真である。

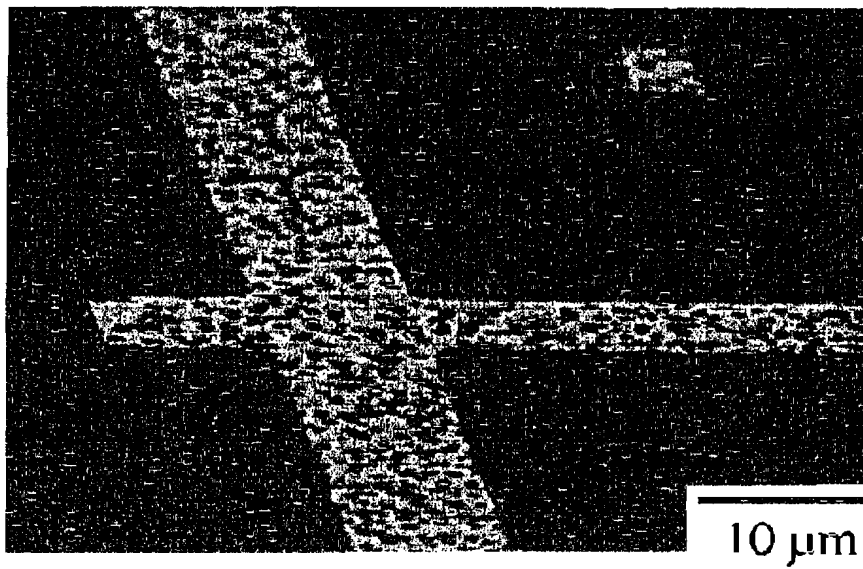
【図 7】本発明の第 2 の実施形態に従ってエッチングした C u 基板の走査電子顕微鏡写真である。

【図 8】本発明による選択エッチングを用いて、同一の C u 基板を数回連続してプリントおよびエッチングを行って、複雑な 3 次元の C u パターンを形成できることを示す走査電子顕微鏡写真である。

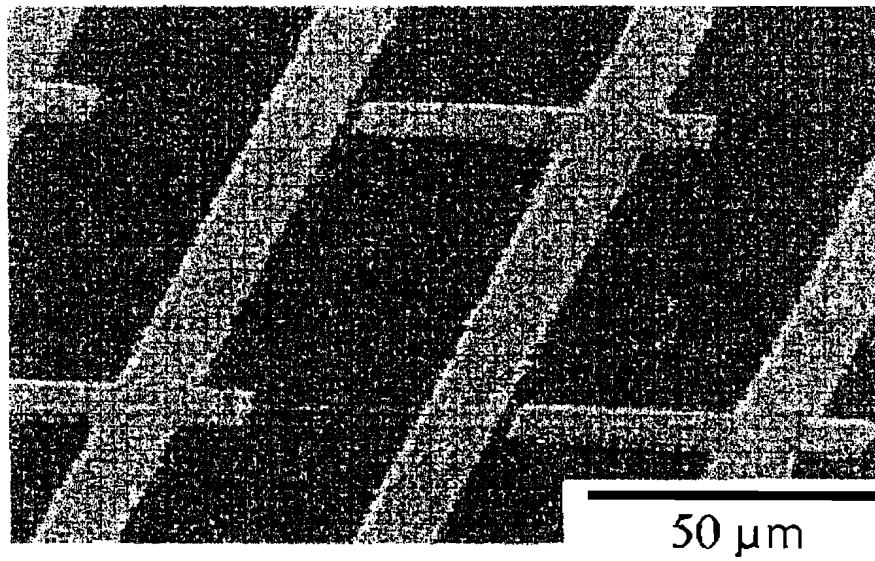
【図1】



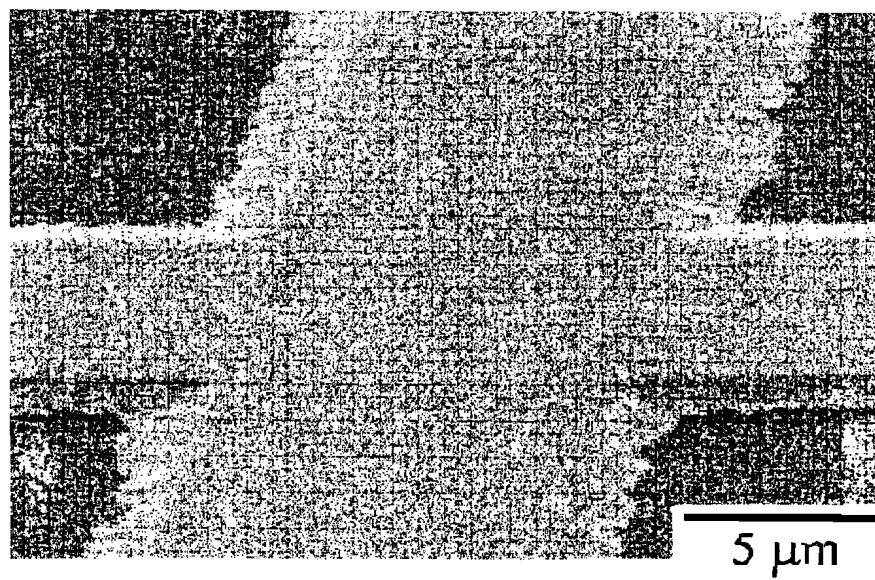
【図2】



【図3】

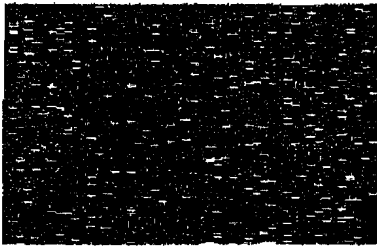


【図4】

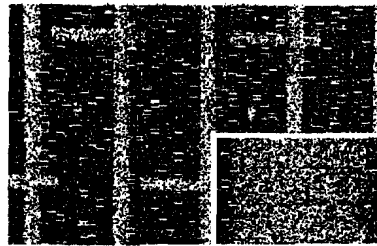


【図5】

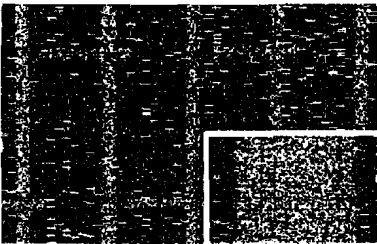
(a) ECT 0.02 mM



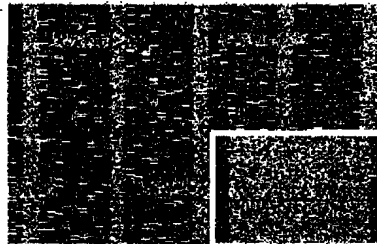
(b) ECT 0.02 mM, オクタノール



(c) ECT 0.2 mM



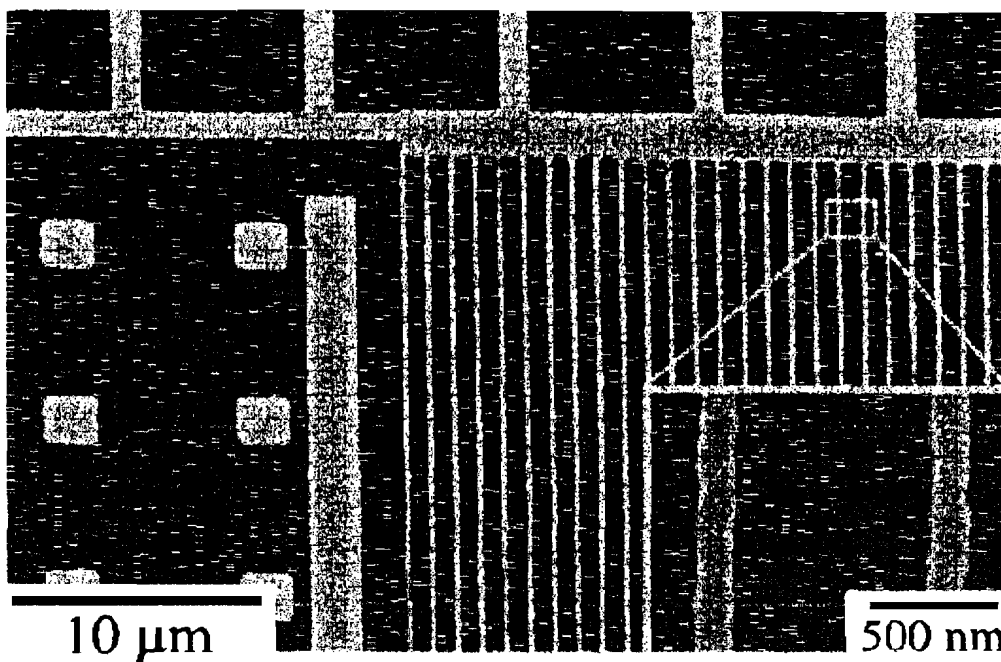
(d) ECT 0.2 mM, オクタノール



50 μm

5 μm

【図6】

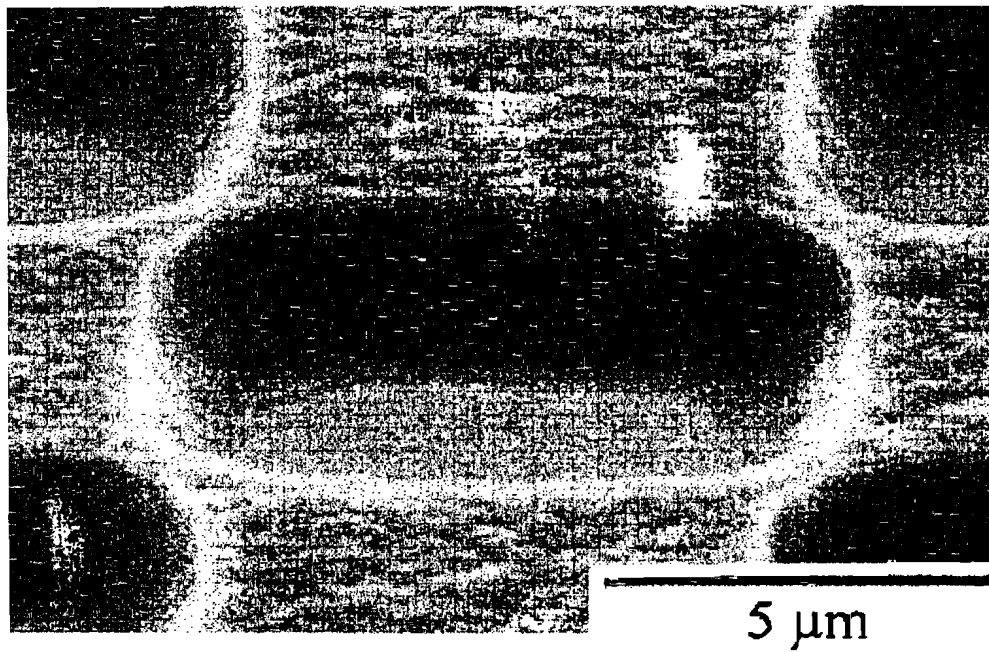


10 μm

500 nm



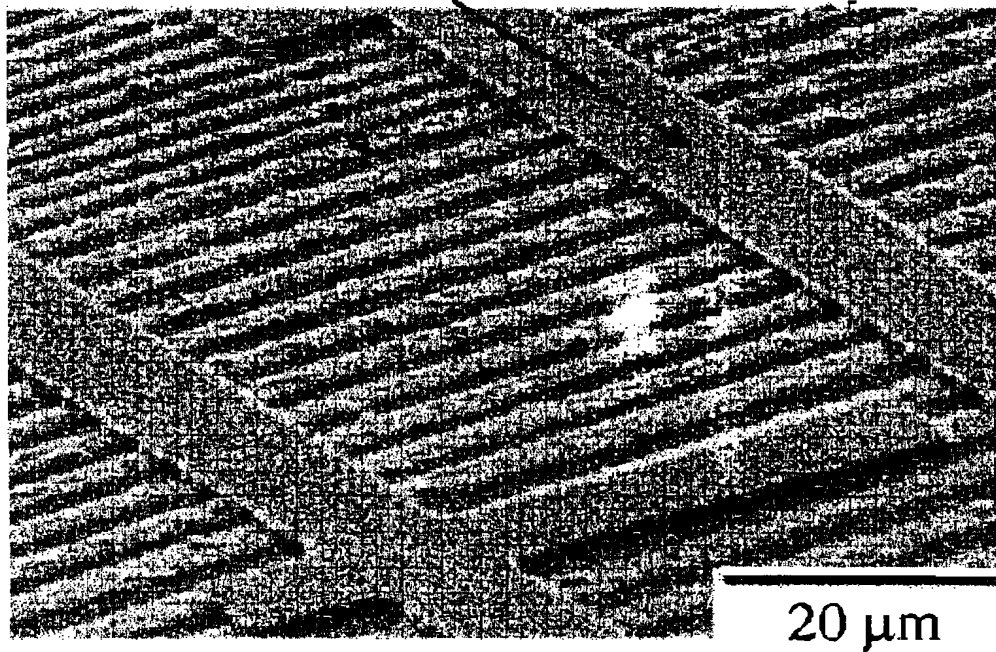
【図7】



【図8】

最初のプリント

第2のプリント



フロントページの続き

(72)発明者 アレキサンダー・ビーチュ  
スイス シーエイチ-8800 タールヴィル  
ミュレバッハシュトラッセ 49  
(72)発明者 エマニュエル・ドラマルシュ  
スイス シーエイチ-8134 アドリスヴィ  
ル リュティシュトラッセ 12シー  
(72)発明者 マティアス・ガイスラー  
スイス シーエイチ-8800 タールヴィル  
イム・フィンク 16

(72)発明者 ブルーノ・ミシェル  
スイス シーエイチ-8134 アドリスヴィ  
ル オーバーフスシュトラッセ 28  
(72)発明者 ハインツ・シュミット  
スイス シーエイチ-8820 ヴェーデンス  
ヴィル グレアニッシュシュトラッセ 6  
Fターム(参考) 4K057 WA11 WA13 WB01 WB04 WC05  
WE30 WF10